

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-087747

(43)Date of publication of application : 02.07.1980

(51)Int.Cl.

C07C 93/193
// B01J 31/02

(21)Application number : 53-159323

(71)Applicant : KYOWA GAS CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.12.1978

(72)Inventor : OMURA YUTAKA

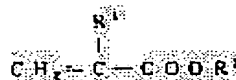
(54) PREPARATION OF DIALKYL-AMINOALKYL ESTER OF ACRYLIC OR METHACRYLIC ACID

(57)Abstract:

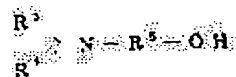
PURPOSE: To obtain the title compound useful as a raw material for cationic polymers used as an antistatic agent, in a short time and high yield and advantageously with suppressed side reactions, by transesterification of the reactants in the presence of a specific organotin cyanide as a catalyst.
CONSTITUTION: The compound of formula II (R¹ is H or CH₃; R² is 1W4C alkyl) is transesterified with a compound of formula III (R³ and R⁴ are 1W8C alkyl, aralkyl, etc.; R⁵ is 2W4C alkylene), in the presence of one or more compounds of formula I (R⁶ is 1W12C alkyl or an aromatic hydrocarbon group; X is integer 0W3), as a catalyst, to obtain the object compound in a short time and high yield. As the side reaction and polymerization are inhibited, the amount of polymerization inhibitor, high viscosity after the reaction, and treatment of block polymerization may be decreased. The catalyst mentioned above is affected by the water in the raw material compound less than the known tin catalyst, and is advantageous without deactivation.



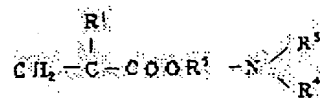
I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—87747

⑪ Int. Cl.³
C 07 C 93/193
// B 01 J 31/02

識別記号

1 0 3

庁内整理番号

6956—4H

7059—4G

⑬ 公開 昭和55年(1980)7月2日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ アクリル酸またはメタクリル酸のジアルキル
アミノアルキルエステルの製造方法

新潟県北蒲原郡中条町協和町 4
番 7 号協和ガス化学工業株式会
社中条工場内

⑮ 特 願 昭53—159323

⑯ 出 願 人 協和ガス化学工業株式会社

⑰ 出 願 昭53(1978)12月26日

東京都中央区日本橋 3 丁目 8 番
2 号

⑱ 発 明 者 大村豊

明 細 書

1. 発明の名称

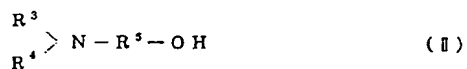
アクリル酸またはメタクリル酸のジアルキル
アミノアルキルエステルの製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 下記一般式 (I)

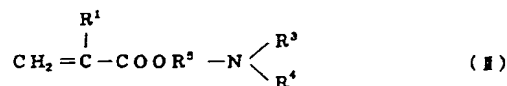


(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表わし、 R^2 は炭素原子数 1～4 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基を表わす)で示されるアクリル酸またはメタクリル酸の低級アルキルエステルと下記一般式 (II)

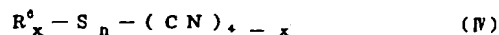


(式中、 R^3 および R^4 は同種または異種の炭素原子数 1～8 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、アルキル基を示し、更に R^3 、 R^4 は相互に結合しまたはヘテロ原子を介して結合して環を形成して

いてもよく、 R^5 は炭素原子数 2～4 の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基を表わす)で示されるジアルキルアミノアルコールとのエステル交換反応によって、下記一般式 (III)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は前記と同様の意義を有する)で示されるアクリル酸またはメタクリル酸のジアルキルアミノアルキルエステルを製造する方法において、触媒として下記一般式 (IV)



(式中、 R^6 は炭素原子数 1～12 の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基または芳香族炭化水素基を表わし、 x は 0～3 の整数を表わす)で示される化合物の一種以上を触媒として用いることを特徴とするアクリル酸またはメタクリル酸のジアルキルアミノアルキルエステルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアクリル酸またはメタクリル酸のジ

アルキルアミノアルキルエステル製造法に関し、さらに詳しくは、アクリル酸またはメタクリル酸の低級アルキルエステルとジアルキルアミノアルコールとのエステル交換反応において、一般式 $R^0_x Sn(CN)_4 - x$ で表わされる錫化合物の存在下に反応を行なうことを特徴とするアクリル酸またはメタクリル酸のジアルキルアミノアルキルエステルを製造する方法に関する。

本発明により得られるアミノエステルは帯電防止剤、導電加工剤、紙処理剤、殺菌剤等に用いられるカチオン性重合体の製造原料となる有用な化合物である。

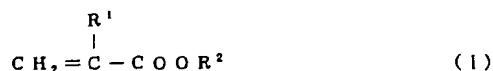
アクリル酸またはメタクリル酸のジアルキルアミノアルキルエステルはアクリル酸またはメタクリル酸の低級アルキルエステルとジアルキルアミノアルコールとのエステル交換反応によって得るのが有利である。このエステル交換の触媒として、従来、ナトリウムアルコキシド、マグネシウムアルコキシド、テトラアルコキシチタン等の金属アルコキシドが用いられてきた。しかし、ナトリウムアルコキシドおよびマグネシウムアルコキ

(3)

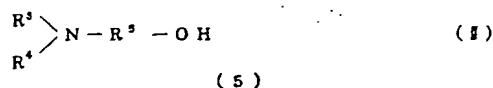
シドの処理操作が必要となり、また、これにより著しい稼働率の低下を伴うと云う不利を招くことになり、その上、反応開始前に水分を十分に除かねばならないと云う不利をも伴う。

本発明者らは、上述の如き欠点をあらわさない反応方法について鋭意検討した結果、アクリル酸またはメタクリル酸のジアルキルアミノアルキルエステルをエステル交換法により合成するに際し、一般式 $R^0_x Sn(CN)_4 - x$ で表わされる錫化合物が優れた触媒作用を示すことを見出して本発明を完成した。

即ち、本発明は一般式 (1)



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表わし、 R^2 は炭素原子数1～4の直鎖状または分枝鎖状のアルキル基を表わす)で示されるアクリル酸またはメタクリル酸の低級アルキルエステルと下記一般式 (2)



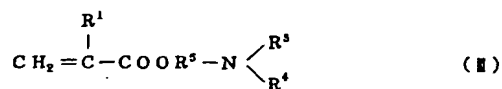
(5)

シドを用いた場合には、原料エステルのアクリロイル基およびメタクロイル基の2重結合に対するアルコキシ化や、エステルの分解による不溶物の生成が著しく、反応収率が著しく低下する。

また、テトラアルコキシチタンは水により不活性化しやすいため、この化合物を触媒として用いる場合には、反応系内の水分を充分除かなければならないと云う欠点を有し、その他にも、上記エステル交換反応触媒として、例えば酢酸鉛、シュウ酸鉛、塩化鉛、硫酸鉛等の鉛化合物、ジブチル錫ジアシレート等の錫化合物が提案されている。しかし、鉛化合物は活性が低く、反応を完結させるには、高い温度で、長時間処理する必要がある。極めて重合性の高いアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体を長時間このような苛酷な条件下におかなければならないという不利益がある。また、錫化合物は重合を促進する傾向があり、これ等の鉛または錫化合物は微量の水分により、活性が低下する。従って、これ等の触媒を用いる場合は、高い収率が望み難いばかりでなく、副生する重合

(4)

(式中、 R^3 および R^4 は同種または異種の炭素原子数1～8の直鎖状または分枝鎖状のアルキル基、アラルキル基を示し、更に R^3 、 R^4 は相互に結合し、またはヘテロ原子を介して結合して環を形成していてもよく、 R^2 は炭素原子数2～4の直鎖状または分枝鎖状のアルキレン基を表わす)で示されるジアルキルアミノアルコールとのエステル交換反応によって、下記一般式 (3)



(式中、 R^1 、 R^3 、 R^4 および R^5 は前記と同様の意義を有する)で示されるアクリル酸またはメタクリル酸のジアルキルアミノアルキルエステルを製造する方法において、触媒として下記一般式 (4)



(式中、 R^0 は炭素原子数1～12の直鎖状または分枝鎖状のアルキル基または芳香族炭化水素基を表わし、 x は0～3の整数を表わす)で示される化合物の一種以上を触媒として用いることを特徴

(6)

とするアクリル酸またはメタクリルジアルキルアミノアルキルエステルの製造方法である。

本発明で用いられる前記一般式(I)で表わされるアクリル酸またはメタクリル酸の低級アルキルエステルとしてはメチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*i*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*i*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*-ブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート等がある。

また、前記一般式(II)で示されるジアルキルアミノアルカノールとしては、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、ジ-*n*-プロピルアミノエタノール、ジ-*n*-ブチルアミノエタノール、ジエチルアミノ-*n*-プロパノール、ジベンジルアミノエタノール、およびNヒドロキ

(7)

アリール錫ジシアン化物： $\text{Sn}(\text{CN})_4$ 等が挙げられる。

これらの有機錫シアン化物は例えば、各々対応するアルキルまたはアリール錫のハロゲン化物またはカルボン酸塩をシアン化カリウムまたはシアン化銀と反応せしめることにより容易に合成することが可能である。

本発明の実施にあたり、上記触媒の使用量はジアルキルアミノアルカノールに対して通常0.2～1.0重量部好ましくは0.5～5重量部である。

アクリル酸、またはメタクリル酸の低級アルキルエステルの使用量は、ジアルキルアミノアルカノール1モルに対して通常1.2～4.0モルの範囲である。

反応に際し、原料であるアクリル酸またはメタクリル酸の低級アルキルエステルおよび目的生成物であるアクリル酸またはメタクリル酸のジアルキルアミノアルキルエステルの重合を防止するため、反応系に重合禁止剤を添加する。この重合禁止剤としては特に限定しないが、一般にフェノール系禁止剤、メルカプタン系禁止剤、アミン系禁

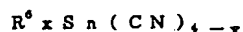
(9)

ジエチルモルホリン等がある。

本発明の方法において使用される前記一般式(I)で示されるアクリル酸またはメタクリル酸の低級アルキルエステルの使用量は、通常は前記一般式(II)で示されるジアルキルアミノアルカノールの1モルに対して1.2～1.4モルである。

反応生成物である前記一般式(II)で示されるアクリル酸またはメタクリル酸のジアルキルアミノアルキルエステルは前記反応式(I)および(II)で与えられた原料に対応する物質である。

本発明で用いられる一般式



で表わされる触媒としては、たとえば、 $(\text{CH}_3)_3\text{SnCN}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCN}$ 、 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{SnCN}$ 等のトリアルキル錫シアン化物； $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCN}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SnCN}$ 等のトリアリール錫シアン化物； $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$ 、 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2\text{Sn}(\text{CN})_2$ 等のジアルキル錫ジシアン化物； $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{CN})_2$ 等のジアリール錫ジシアン化物； $\text{CH}_3\text{Sn}(\text{CN})_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Sn}(\text{CN})_3$ 等のアルキル錫トリシアン化物； $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn}(\text{CN})_3$ 等の

(8)

止剤および銅粉などがあげられる。

反応温度は触媒の種類によって異なるが、通常30～130℃、更に望ましくは50～115℃であって、より低温では触媒の活性が低く、高温では重合等の副反応が起り易くなるので好ましくない。

反応は常圧下、空気および窒素等の当反応に不活性な気流下で副生するアルコールを系外に除去しつつ行っても良く、低い反応温度を保持するために、減圧下で行っても良い。

溶媒としては、ベンゼン、トルエンおよびヘキサンなどが挙げられるが、過剰に用いられるアクリル酸またはメタクリル酸の低級アルキルエステルが溶媒ともなるので、原料および溶媒の回収、精製工程を簡略化するために通常は溶媒を用いない方が有利である。

反応により副生するアルコールは未反応のアクリル酸またはメタクリル酸の低級アルキルエステルと共に沸するので、反応中、共沸物を蒸留塔に導き、適当な還流比でアルコールを濃縮しつつ系外

-289-

(10)

に抜き出すことができる。還流比は通常 1 : 1 ~ 10 : 1 の間に定められる。

反応時間は原料モル比、反応温度、還流比触媒の種類及び量などにより変動するが、通常は 6 時間以内である。反応の推移はガスクロマトグラフィーなどにより反応液中の原料及び目的生成物の濃度を知らることにより把握できる。

反応後、反応液を常法に従い減圧蒸留すれば、高純度の目的生成物が得られる。

また重合物が少いため、反応後、回収した触媒の循環使用も可能である。

本発明によれば、アクリル酸またはメタクリル酸の低級エステルとジアルキルアミノアルカノールのエステル交換反応において比較的短時間で高収率が達成される。またアクリレートまたはメタクリレートの二重結合にジアルキルアミノアルカノールや副生アルコールが付加するような副反応が殆ど起らないばかりか、反応中の重合反応も極めてわずかであり、従って重合禁止剤の使用量を減少することが可能となり、また反応後の蒸留操

(11)

加え、窒素気流下に内温が 100℃ になるまで加熱した。

副生するメタノールとメチルメタクリレートの共沸物を約 10 分間全還流させたのち、還流比 5 : 1 にて共沸物の 1 部を除去しつつ反応させた。反応中、蒸留塔の塔頂温度は 60 ~ 65℃ に保った。この間内温は反応の進行にともない徐々に上昇し、113℃ になった。エステル交換反応は 6 時間で終了した。

反応後、反応液を減圧蒸留してジメチルアミノエタノール 2.3 g を回収するとともに、18 mmHg で 72℃ ~ 5 mmHg で 63.3℃ の留分 149.2 g を得た。この留分は 99.8% のジメチルアミノエチルメタクリレートであった。ジメチルアミノエチルメタクリレートの収率はジメチルアミノエタノールを基準にして 94.8% であり、また選択率は 97.4% であった。

実施例 - 2

実施例 1 の方法において触媒としてジブチル錫ジシアン化物を用いる替りに、実施例 1 で得られ

(13)

作に於いて缶残中に残る高粘性または塊状の重合物の処理操作を著しく軽減させ、しかも高収率で目的生成物が得られると云う利点がある。

また本発明の錫系触媒は特開昭 52-153910 号、同 52-153913 号および同 53-34714 号各明細書に開示されている公知のアルキル錫脂肪酸塩等の錫系触媒に比して少量の水分の存在による悪影響が小さいので反応原料中の水分をあらかじめ完全に除去しなくても良好な結果を与える。(実施例 6 および比較例を参照) また失活も起らないので触媒は反応開始時に一度に加えればよい。

以下、実施例により本発明の方法を具体的に説明する。

実施例 - 1

温度計、攪拌器、充填物入り蒸留塔および還流器を備えた 500 ml の三つ口フラスコにメチルメタクリレート 200 g、ジメチルアミノエタノール 8.9 g、フェノチアジン 0.2 g、およびジブチル錫ジシアン化物 ($(C_4H_9)_2Sn(CN)_2$) 2.85 g を

(12)

た缶残液 4.6 g を用いた。この結果ジメチルアミノエチルメタクリレートの蒸留液の収率はジメチルアミノエタノールを基準にして 91.5% であり、また選択率は 97.2% であった。

実施例 - 3

実施例 - 1 と同様の方法で、ジブチル錫ジシアン化物の替りにトリフェニル錫ジシアン化物 3.76 g を用いて実験を行なった。蒸留後のジメチルアミノエチルメタクリレートの収率はジメチルアミノエタノールを基準にして 90.6% であり、また選択率は 95.8% であった。

実施例 - 4

実施例 - 1 と同様の方法でジメチルアミノエタノールの替りにジブチルアミノエタノール 173.3 g を用いて反応させた。減圧蒸留後のジブチルアミノエチルメタクリレートの収率はジブチルアミノエタノールを基準にして 91.5% であり、その選択率は 96.9% であった。

実施例 - 5

実施例 - 1 と同様の方法でメチルメタクリレー

(14)

の替りにメチルアクリレート 17.8 g を用い、ジブチル錫ジシアン化物の替りにジメチル錫ジシアン化物 2.01 g を用いて行なった。反応後、3 mmHg で 63 ~ 65 °C の留分 13.36 g を得た。この留分は 98.4 % のジメチルアミノエチルメタクリレートでありその収率は 91.9 % また選択率は 94.0 % であった。

実施例 - 6

実施例 - 1 の系に水 0.3 g を加えて同様に実験したところ収率は 86.5 % 選択率は 93 % であった。

比較例

実施例 1 と同様の方法において触媒としてジブチル錫ジシアン化物の替りにジブチル錫ジアセテート ($(C_4H_9)_2Sn(OAc)_2$) 3.51 g を用いて、反応したところ、蒸留後のジメチルアミノエタノールを基準としたジメチルアミノエタノールの収率は 83.7 % 選択率は 93 % であった。ところがあらかじめ、反応系に 0.3 g の水を加えて同様に反応したところ、反応時間を 7.5 時間まで延長して

(15)

特開昭55-87747 (5)

もジメチルアミノエタノールの変化率は 70.0 % までしか上昇せず、収率は 60.9 % 選択率は 87 % であった。

特許出願人 協和ガス化学工業株式会社

(16)